

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-256687

(43)Date of publication of application : 16.09.2004

(51)Int.Cl.

C08J 5/00
 B29C 39/02
 B29C 39/42
 C08K 3/00
 C08K 7/06
 C08L 63/00
 C08L101/00
 // B29K 63:00
 B29K105:16

(21)Application number : 2003-049266

(71)Applicant : POLYMATECH CO LTD

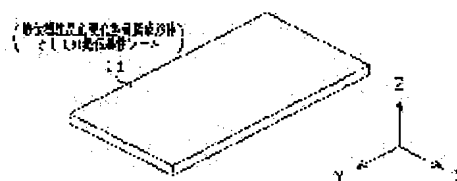
(22)Date of filing : 26.02.2003

(72)Inventor : HIDA MASAYUKI
 ISHIGAKI TSUKASA
 SHIMOYAMA NAOYUKI
 AOKI HISASHI
 KIMURA TORU
 OCHI KOICHI

(54) THERMALLY CONDUCTIVE REACTION-CURING RESIN MOLDING AND ITS MANUFACTURING METHOD**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermally conductive reaction-curing resin molding which can exhibit excellent thermal conductivity, and its manufacturing method.

SOLUTION: The thermally conductive reaction-curing resin molding is obtained by curing a reaction-curing resin composition comprising a blend of 100 pts.wt. of a reaction-curing resin with 5-800 pts.wt. of a thermally conductive filler. The thermally conductive filler has in at least one direction a thermal conductivity (λ_2) higher than the thermal conductivity (λ_1) of the reaction-curing resin, and it has a magnetic anisotropy. The molecular chain of the reaction-curing resin and the thermally conductive filler are magnetically oriented in the direction of heat conduction of the obtained thermally conductive reaction-curing resin molding. The thermally conductive reaction-curing resin molding is manufactured by applying a magnetic field to the reaction-curing resin composition before the reaction-curing resin undergoes reaction curing, and allowing the reaction-curing resin to cure in a state in which the magnetic field is applied thereto.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-256687

(P2004-256687A)

(43) 公開日 平成16年9月16日(2004.9.16)

(51) Int.Cl.⁷

F 1

テーマコード (参考)

C 08 J 5/00

C 08 J 5/00

C F C

4 F 0 7 1

B 2 9 C 39/02

B 2 9 C 39/02

4 F 2 0 4

B 2 9 C 39/42

B 2 9 C 39/42

4 J 0 0 2

C 0 8 K 3/00

C 0 8 K 3/00

C 0 8 K 7/06

C 0 8 K 7/06

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-49266 (P2003-49266)

(22) 出願日

平成15年2月26日 (2003. 2. 26)

(71) 出願人 000237020

ポリマテック株式会社

東京都中央区日本橋本町4丁目8番16号

(74) 代理人 100068755

弁理士 恩田 博宣

(74) 代理人 100105957

弁理士 恩田 誠

(72) 発明者 飛田 雅之

東京都北区田端5丁目10番5号 ポリマ
テック 株式会社R&Dセンター内

(72) 発明者 石垣 司

東京都北区田端5丁目10番5号 ポリマ
テック 株式会社R&Dセンター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱伝導性反応硬化型樹脂成形体及びその製造方法

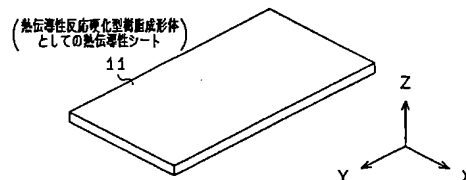
(57) 【要約】

【課題】優れた熱伝導性を発揮することができる熱伝導性反応硬化型樹脂成形体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】熱伝導性反応硬化型樹脂成形体は、反応硬化型樹脂100重量部に対して、5～800重量部の熱伝導性充填剤が配合された反応硬化型樹脂組成物を硬化して得られるものである。熱伝導性充填剤は、反応硬化型樹脂の熱伝導率(λ_1)よりも、高い熱伝導率(λ_2)を少なくとも一方向に有している。また、この熱伝導性充填剤は磁気異方性を有するものである。そして、反応硬化型樹脂の分子鎖及び熱伝導性充填剤は、得られる熱伝導性反応硬化型樹脂成形体の熱伝導方向に磁場配向されている。この熱伝導性反応硬化型樹脂成形体を製造するには、まず反応硬化型樹脂が反応硬化する前の反応硬化型樹脂組成物に磁場を印加し、この磁場を印加した状態で反応硬化型樹脂を硬化させる。

【選択図】

図 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

反応硬化型樹脂及び熱伝導性充填剤を含有する反応硬化型樹脂組成物を硬化して得られる熱伝導性反応硬化型樹脂成形体であって、前記反応硬化型樹脂組成物には反応硬化型樹脂 100 重量部に対して、前記反応硬化型樹脂の熱伝導率 (λ_1) よりも、高い熱伝導率 (λ_2) を少なくとも一方向に有する熱伝導性充填剤 5 ~ 800 重量部が配合され、該熱伝導性充填剤は磁気異方性を有し、前記反応硬化型樹脂の分子鎖及び熱伝導性充填剤が熱伝導方向に磁場配向されていることを特徴とする熱伝導性反応硬化型樹脂成形体。

【請求項 2】

前記熱伝導性充填剤は、炭素繊維、グラファイト、窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、炭化ケイ素及び酸化アルミニウムから選ばれる少なくとも一種である請求項 1 に記載の熱伝導性反応硬化型樹脂成形体。

10

【請求項 3】

前記熱伝導性充填剤は、炭素繊維及びグラファイトから選ばれる少なくとも一種であり、前記炭素繊維及びグラファイトにおける少なくとも一方の熱伝導率が 200 ~ 2000 W / (m · K) である請求項 1 又は請求項 2 に記載の熱伝導性反応硬化型樹脂成形体。

【請求項 4】

シート状に成形され、その厚さ方向に前記反応硬化型樹脂の分子鎖及び熱伝導性充填剤が配向されている請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載の熱伝導性反応硬化型樹脂成形体。

20

【請求項 5】

前記反応硬化型樹脂は、分子内にメソゲン基を有する液晶性反応硬化型樹脂である請求項 1 から請求項 4 のいずれか一項に記載の熱伝導性反応硬化型樹脂成形体。

【請求項 6】

前記反応硬化型樹脂は、液晶性エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項 5 に記載の熱伝導性反応硬化型樹脂成形体。

【請求項 7】

請求項 1 から請求項 6 のいずれか一項に記載の熱伝導性反応硬化型樹脂成形体の製造方法において、前記反応硬化型樹脂が反応硬化する前の反応硬化型樹脂組成物に磁場を印加することによって前記反応硬化型樹脂の分子鎖及び熱伝導性充填剤を熱伝導方向に配向させた後、磁場を印加した状態で反応硬化型樹脂を硬化させたことを特徴とする熱伝導性反応硬化型樹脂成形体の製造方法。

30

【請求項 8】

請求項 1 から請求項 4 のいずれか一項に記載の熱伝導性反応硬化型樹脂成形体の製造方法において、前記反応硬化型樹脂として分子内にメソゲン基を有する液晶性エポキシ樹脂を用い、前記液晶性エポキシ樹脂を液晶状態に相転移させた反応硬化型樹脂組成物に、磁場を印加することによって液晶性エポキシ樹脂の分子鎖及び前記熱伝導性充填剤を熱伝導方向に配向させた後、液晶状態の液晶性エポキシ樹脂を固体状態に相転移させたことを特徴とする熱伝導性反応硬化型樹脂成形体の製造方法。

【請求項 9】

前記反応硬化型樹脂組成物をシート状に成形した後、前記反応硬化型樹脂の分子鎖及び熱伝導性充填剤を配向させたことを特徴とする請求項 7 又は請求項 8 に記載の熱伝導性反応硬化型樹脂成形体の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、電子部品等から発生する熱を伝導する熱伝導性反応硬化型樹脂成形体及びその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、優れた熱伝導性を発揮することができる熱伝導性反応硬化型樹脂成形体及びその製造方法に関するものである。

【0002】

50

【従来の技術】

近年、電子機器においては高性能化、小型化、軽量化等に伴って半導体パッケージの高密度実装化、LSIの高集積化及び高速化等が行われている。これらに伴って、各種の電子部品において発生する熱が増大するため、電子部品から熱を効果的に外部へ放散させる熱対策が非常に重要な課題になっている。このような熱対策として、プリント配線基板、半導体パッケージ、筐体、ヒートパイプ、放熱板、熱拡散板等の放熱部材には、金属、セラミックス、高分子組成物等の放熱材料からなる熱伝導性成形体が適用されている。

【0003】

これらの放熱部材の中でも、反応硬化型樹脂組成物から成形される熱伝導性反応硬化型樹脂成形体は、耐熱性、機械的性質等に優れている。特にエポキシ樹脂組成物から成形される熱伝導性反応硬化型樹脂成形体は、電気絶縁性、機械的性質、耐熱性、耐薬品性、接着性等に優れているため、注型品、積層板、封止剤、接着剤等として電気電子分野を中心に広く使用されている。

10

【0004】

熱伝導性反応硬化型樹脂成形体を構成する反応硬化型樹脂組成物は、樹脂、ゴム等の高分子マトリックス材料中に、熱伝導率の高い熱伝導性充填剤を配合したものが知られている。

【0005】

一方、さらに高い熱伝導性が要求される場合には、反応硬化型樹脂としてのエポキシ樹脂に特殊な熱伝導性充填剤を配合した反応硬化型樹脂組成物や熱伝導性反応硬化型樹脂成形体が提唱されている。この種の熱伝導性充填剤としては表面改質酸化アルミニウム、球状クリストバライト、特定粒度の無機フィラー等が知られている（例えば、特許文献1、特許文献2及び特許文献3参照。）。

20

【0006】**【特許文献1】**

特公平6-51778号公報（表1）

【特許文献2】

特開2001-172472号公報（表2）

【特許文献3】

特開2001-348488号公報（表1）

30

【0007】**【発明が解決しようとする課題】**

ところが、最近の電子部品はその高性能化に伴って発熱量が増大しているため、上記従来の技術の組成物から得られる熱伝導性反応硬化型樹脂成形体では熱伝導性が不十分となっている。

【0008】

本発明は、上記のような従来技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、優れた熱伝導性を発揮することができる熱伝導性反応硬化型樹脂成形体及びその製造方法を提供することにある。

【0009】

40

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために請求項1に記載の発明の熱伝導性反応硬化型樹脂成形体では、反応硬化型樹脂及び熱伝導性充填剤を含有する反応硬化型樹脂組成物を硬化して得られる熱伝導性反応硬化型樹脂成形体であって、前記反応硬化型樹脂組成物には反応硬化型樹脂100重量部に対して、前記反応硬化型樹脂の熱伝導率（ λ_1 ）よりも、高い熱伝導率（ λ_2 ）を少なくとも一方向に有する熱伝導性充填剤5～800重量部が配合され、該熱伝導性充填剤は磁気異方性を有し、前記反応硬化型樹脂の分子鎖及び熱伝導性充填剤が熱伝導方向に磁場配向されているものである。

【0010】

請求項2に記載の発明の熱伝導性反応硬化型樹脂成形体では、請求項1に記載の発明にお

50

いて、前記熱伝導性充填剤は、炭素繊維、グラファイト、窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、炭化ケイ素及び酸化アルミニウムから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする。

【0011】

請求項3に記載の発明の熱伝導性反応硬化型樹脂成形体では、請求項1又は請求項2に記載の発明において、前記熱伝導性充填剤は、炭素繊維及びグラファイトから選ばれる少なくとも一種であり、前記炭素繊維及びグラファイトにおける少なくとも一方の熱伝導率が200～2000W/(m・K)であることを特徴とする。

【0012】

請求項4に記載の発明の熱伝導性反応硬化型樹脂成形体では、請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の発明において、シート状に成形され、その厚さ方向に前記反応硬化型樹脂の分子鎖及び熱伝導性充填剤が配向されていることを特徴とする。

【0013】

請求項5に記載の発明の熱伝導性反応硬化型樹脂成形体では、請求項1から請求項4のいずれか一項に記載の発明において、分子内にメソゲン基を有する液晶性反応硬化型樹脂であることを特徴とする。

【0014】

請求項6に記載の発明の熱伝導性反応硬化型樹脂成形体では、請求項5に記載の発明において、前記反応硬化型樹脂は、液晶性エポキシ樹脂であることを特徴とする。

【0015】

請求項7に記載の発明の熱伝導性反応硬化型樹脂成形体の製造方法では、請求項1から請求項6のいずれか一項に記載の熱伝導性反応硬化型樹脂成形体の製造方法において、前記反応硬化型樹脂が反応硬化する前の反応硬化型樹脂組成物に磁場を印加することによって前記反応硬化型樹脂の分子鎖及び熱伝導性充填剤を熱伝導方向に配向させた後、磁場を印加した状態で反応硬化型樹脂を硬化させたことを特徴とする。

【0016】

請求項8に記載の発明の熱伝導性反応硬化型樹脂成形体の製造方法では、請求項1から請求項4のいずれか一項に記載の熱伝導性反応硬化型樹脂成形体の製造方法において、前記反応硬化型樹脂として分子内にメソゲン基を有する液晶性エポキシ樹脂を用い、前記液晶性エポキシ樹脂を液晶状態に相転移させた反応硬化型樹脂組成物に、磁場を印加することによって液晶性エポキシ樹脂の分子鎖及び前記熱伝導性充填剤を熱伝導方向に配向させた後、液晶状態の液晶性エポキシ樹脂を固体状態に相転移させたことを特徴とする。

【0017】

請求項9に記載の発明の熱伝導性反応硬化型樹脂成形体の製造方法では、請求項7又は請求項8に記載の発明において、前記反応硬化型樹脂組成物をシート状に成形した後、前記反応硬化型樹脂の分子鎖及び熱伝導性充填剤を配向させたことを特徴とする。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

本実施形態における熱伝導性反応硬化型樹脂成形体は、反応硬化型樹脂100重量部に対して、5～800重量部の熱伝導性充填剤が配合された反応硬化型樹脂組成物を硬化して得られるものである。熱伝導性充填剤は、反応硬化型樹脂の熱伝導率(λ_1)よりも、高い熱伝導率(λ_2)を少なくとも一方向に有している。また、この熱伝導性充填剤は磁気異方性を有するものである。そして、反応硬化型樹脂の分子鎖及び熱伝導性充填剤は、得られる熱伝導性反応硬化型樹脂成形体の熱伝導方向に磁場配向されている。

【0019】

この熱伝導性反応硬化型樹脂成形体は、プリント配線基板、半導体パッケージ、筐体、ヒートパイプ、放熱板、熱拡散板、熱伝導性接着層等の放熱部材に適用することができる。この熱伝導性反応硬化型樹脂成形体は、その熱伝導方向を各種電子部品で発生する熱を伝導伝熱させる方向として使用される。この熱伝導性反応硬化型樹脂成形体は、各種電子部

10

20

30

40

50

品で発生する熱を熱伝導方向に効率的に伝導伝熱させ、電子機器の外部に放熱することができるものである。

【0020】

まず、反応硬化型樹脂組成物について説明する。

反応硬化型樹脂組成物に含有する反応硬化型樹脂は、分子中に2個以上の反応基を有し、適切な方法で硬化させることにより三次元構造を形成する樹脂である。反応硬化型樹脂としては、例えばエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アミノ樹脂、ア릴樹脂、尿素樹脂、アルキド樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂等が挙げられる。これらの反応硬化型樹脂の中でも、電気絶縁性、機械的性質、耐熱性及び耐薬品性に優れるとともに汎用的であることから、好ましくはエポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アミノ樹脂、シリコーン樹脂及びフッ素樹脂から選ばれる少なくとも一種、より好ましくはエポキシ樹脂である。このエポキシ樹脂としては、例えばビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、トリフェノールアルカン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0021】

これらの反応硬化型樹脂の中でも、その分子鎖を配向させ易いことから、分子内にメソゲン基を有する液晶性反応硬化型樹脂が好ましい。ここで、メソゲン基とは液晶性を発現させる官能基を示し、具体的には、ビフェニル、シアノビフェニル、ターフェニル、シアノターフェニル、フェニルベンゾエート、アゾベンゼン、アゾメチン、アゾキシベンゼン、スチルベン、フェニルシクロヘキシル、ビフェニルシクロヘキシル、フェノキシフェニル、ベンジリデンアニリン、ベンジルベンゾエート、フェニルピリミジン、フェニルジオキサン、ベンゾイルアニリン、トラン等及びこれらの誘導体が挙げられる。液晶性反応硬化型樹脂の1分子内には、少なくとも1つのメソゲン基を有していればよく、2つ以上のメソゲン基を有していてもよい。また、複数のメソゲン基の連結部分やメソゲン基の末端部分は、屈曲鎖（スパーサ）と呼ばれる柔軟構造部によって構成される。柔軟構造部としては、脂肪族炭化水素基、脂肪族エーテル基、脂肪族エステル基、シロキサン結合等が挙げられる。このような液晶性反応硬化型樹脂は、ある温度領域でメソゲン基が規則的に配列する液晶状態となる性質を有している。この液晶性は、直交偏光子を利用した偏光検査法によって確認することができ、液晶状態の液晶性反応硬化型樹脂は強い複屈折性を発現する。液晶状態の種類としては、ネマティック、スメクティック、コレステリック、ディスコティック等が挙げられる。

【0022】

これらの液晶性反応硬化型樹脂の中でも、好ましくは液晶性エポキシ樹脂、液晶性アクリル樹脂、液晶性ウレタン樹脂、液晶性ポリイミド樹脂、液晶性不飽和ポリエステル樹脂、液晶性アミノ樹脂、液晶性シリコーン樹脂及び液晶性フッ素樹脂から選ばれる少なくとも一種、より好ましくは液晶性エポキシ樹脂である。

【0023】

反応硬化型樹脂組成物には、反応硬化型樹脂を硬化させる硬化剤が配合されることが好ましい。硬化剤のタイプは、反応硬化型樹脂と混合した状態で保存することができ、加熱や紫外線照射等によって反応硬化型樹脂を硬化させる一液性（潜在性）硬化剤でもよく、反応硬化型樹脂と混合することによって反応性硬化樹脂を硬化させる二液性硬化剤でもよい。反応硬化型樹脂組成物に硬化剤を配合する場合、一種の硬化剤を配合してもよく、複数の硬化剤を組み合わせ合わせて配合してもよい。

【0024】

反応硬化型組成物に対する硬化剤の配合量は、反応基1モルに対して硬化剤の化学当量が0.005～5当量、さらに好ましくは0.01～3当量、最も好ましくは0.5～1.5当量である。この配合量が反応基1モルに対して0.005当量未満であると、反応硬化型樹脂を速やかに硬化することができないおそれがある。一方、5当量を超えて配合すると、硬化反応が速すぎるおそれがあり、反応硬化型樹脂を十分に配向させることが困難

となるおそれがある。なお、ここでの化学当量は、例えば硬化剤としてエポキシ樹脂及び硬化剤としてアミン系硬化剤を使用した際は、エポキシ基 1 モルに対するアミンの活性水素のモル数を表す。

【0025】

反応硬化型樹脂としてエポキシ樹脂又は液晶性エポキシ樹脂を使用した場合、二液性硬化剤の具体例としては、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、フェノール系硬化剤、ポリメルカプタン系硬化剤、ポリアミノアミド系硬化剤、イソシアネート系硬化剤、ブロックイソシアネート系硬化剤等が挙げられる。

【0026】

アミン系硬化剤の具体例としては、脂肪族アミン類、ポリエーテルポリアミン類、脂環式アミン類、芳香族アミン類等が挙げられる。脂肪族アミン類としては、エチレンジアミン、1, 3 - ジアミノプロパン、1, 4 - ジアミノプロパン、ヘキサメチレンジアミン、2, 5 - ジメチルヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、ビス（ヘキサメチレン）トリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、N - ヒドロキシエチルエチレンジアミン、テトラ（ヒドロキシエチル）エチレンジアミン等が挙げられる。ポリエーテルポリアミン類としては、トリエチレングリコールジアミン、テトラエチレングリコールジアミン、ジエチレングリコールビス（プロピルアミン）、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン類等が挙げられる。脂環式アミン類としては、イソホロンジアミン、メタセンジアミン、N - アミノエチルピペラジン、ビス（4 - アミノ - 3 - メチルジシクロヘキシル）メタン、ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、3, 9 - ビス（3 - アミノプロピル）2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ（5, 5）ウンデカン、ノルボルネンジアミン等が挙げられる。芳香族アミン類としては、テトラクロロ - p - キシレンジアミン、m - キシレンジアミン、p - キシレンジアミン、m - フェニレンジアミン、o - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン、2, 4 - ジアミノアニゾール、2, 4 - トルエンジアミン、2, 4 - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノ - 1, 2 - ジフェニルエタン、2, 4 - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、m - アミノフェノール、m - アミノベンジルアミン、ベンジルジメチルアミン、2 - （ジメチルアミノメチル）フェノール、トリエタノールアミン、メチルベンジルアミン、 α - （m - アミノフェニル）エチルアミン、 α - （p - アミノフェニル）エチルアミン、ジアミノジエチルジメチルジフェニルメタン、 α , α' - ビス（4 - アミノフェニル） - p - ジイソプロピルベンゼン等が挙げられる。

【0027】

酸無水物系硬化剤の具体例としては、ドデセニル無水コハク酸、ポリアジピン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物、ポリセバシン酸無水物、ポリ（エチルオクタデカン二酸）無水物、ポリ（フェニルヘキサデカン二酸）無水物、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルハイミック酸、テトラヒドロ無水フタル酸、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビストリメリテート、無水ヘット酸、無水ナジック酸、無水メチルナジック酸、5 - （2, 5 - ジオキソテトラヒドロ - 3 - フラニル） - 3 - メチル - 3 - シクロヘキサン - 1, 2 - ジカルボン酸無水物、3, 4 - ジカルボキシ - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロ - 1 - ナフタレンコハク酸二無水物、1 - メチル - ジカルボキシ - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロ - 1 - ナフタレンコハク酸二無水物等が挙げられる。

【0028】

フェノール系硬化剤の具体例としては、ビスフェノール A、ビスフェノール F、フェノールノボラック、ビスフェノール A ノボラック、o - クレゾールノボラック、m - クレゾールノボラック、p - クレゾールノボラック、キシレノールノボラック、ポリ - p - ヒドロ

10

20

30

40

50

キシスチレン、レゾルシン、カテコール、*t*-ブチルカテコール、*t*-ブチルヒドロキノ
 ノン、フルオログリシノール、ピロガロール、*t*-ブチルピロガロール、アリル化ピロガ
 ロール、ポリアリル化ピロガロール、1, 2, 4-ベンゼントリオール、2, 3, 4-ト
 リヒドロキシベンゾフェノン、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、1, 3-ジヒドロキシ
 ナフタレン、1, 4-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1,
 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 7-ジヒドロキシナフタレン、1, 8-ジヒドロキシ
 ナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 4-ジヒドロキシナフタレン、2,
 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシ
 ナフタレン、2, 8-ジヒドロキシナフタレン、上記ジヒドロキシナフタレンのアリル化
 物又はポリアリル化物、アリル化ビスフェノールA、アリル化ビスフェノールF、アリル
 化フェノールノボラック、アリル化ピロガロール等が挙げられる。

10

【0029】

また、反応硬化型樹脂としてエポキシ樹脂又は液晶性エポキシ樹脂を使用した場合、一液
 性硬化剤の具体例としては、ジシアンジアミド、グアニジン化合物、アジピン酸ジヒドラ
 ジド、セバチン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド等の窒素含有化合物や、アミ
 ンイミド類、3級アミン塩、イミダゾール塩、ルイス酸及びそれらの塩、ブレンステッド
 酸塩等が挙げられる。

【0030】

反応硬化型樹脂としてのエポキシ樹脂又は液晶性エポキシ樹脂を使用した場合、反応硬化
 型樹脂組成物に塩化アルミニウム ($AlCl_3$)、四塩化スズ ($SnCl_4$)、四塩化チ
 タン ($TiCl_4$)、三フッ化ホウ素 (BF_3)、五塩化リン (PCl_5) 及び五フッ化
 アンチモン (SbF_5) のような酸並びにそれらの塩を配合し、カチオン重合することに
 より硬化させることも可能である。また、エポキシ樹脂又は液晶性エポキシ樹脂を使用し
 た場合、反応硬化型樹脂組成物に臭化テトラブチルアンモニウム、塩化ジメチルジベンジ
 ルアンモニウム等のようなアンモニウム塩を配合し、アニオン重合することによって硬化
 させることも可能である。

20

【0031】

熱伝導性充填剤は、得られる熱伝導性反応硬化型樹脂成形体に熱伝導性を付与するために
 配合され、上記の反応硬化型樹脂の熱伝導率 (λ_1) よりも高い熱伝導率 (λ_2) を少な
 くとも一方向に有するものである。また、熱伝導性充填剤は磁気異方性を有し、磁場中に
 静置されると一定方向に配向することができるものである。熱伝導性充填剤は、その結晶
 構造の *c* 軸方向に対して直交する方向に高い熱伝導性を有するものである。熱伝導性充填
 剤の配向は、熱伝導性反応硬化型樹脂成形体の走査型電子顕微鏡による観察又はX線回折
 測定によって確認される。熱伝導性充填剤の配向の有無は、熱伝導性反応硬化型樹脂成形
 体のX線回折測定によって確認される。熱伝導性充填剤が配向された熱伝導性反応硬化型
 樹脂成形体は熱伝導方向において優れた熱伝導性を発揮することができる。

30

【0032】

この熱伝導性充填剤は、磁化率 (χ) が負の値を示す反磁性を有することが好ましく、磁
 場による配向のし易さは、磁場の強さ及び磁場を印加した方向の磁化率 ($\chi_{//}$) とその
 垂直方向の磁化率 (χ_{\perp}) の差である異方性磁化率 ($\chi_a = |\chi_{//} - \chi_{\perp}|$) の大きさに
 依存する。そして、熱伝導性充填剤はこの異方性磁化率 (χ_a) は大きいほど、磁場配
 向し易くなる性質を有している。この異方性磁化率 (χ_a) は熱伝導性充填剤の構造と形
 状に依存し、熱伝導性充填剤の異方性磁化率 (χ_a) は好ましくは $10^{-9} \sim 10^{-1}$ 、
 さらに好ましくは $10^{-8} \sim 10^{-1}$ である。この異方性磁化率が 10^{-9} 未満であると
 、熱伝導性充填剤の配向制御が困難となるおそれがある。一方、 10^{-1} を超える熱伝導
 性充填剤は入手するのが困難である。熱伝導性充填剤が反磁性を有する場合、熱伝導性充
 填剤は、その磁化率の値が大きい (絶対値が小さい) 方向が磁力線と平行となるように配
 向する。

40

【0033】

熱伝導性充填剤の具体例としては、炭素繊維、グラファイト、金属窒化物、金属炭化物、

50

金属酸化物、黒鉛化炭素繊維、天然黒鉛、球状黒鉛粒子、メソカーボンマイクロビーズ、ウィスカー状カーボン、マイクロコイル状カーボン、ナノ構造充填剤等が挙げられる。

【0034】

金属窒化物としては窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等、金属炭化物としては炭化ケイ素等が挙げられる。金属酸化物としては、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ケイ素、酸化亜鉛等が挙げられる。炭素繊維としては、ポリアクリロニトリル（PAN）系炭素繊維、メソフェーズピッチ（ピッチ）系炭素繊維、気相成長法によって得られる炭素繊維等が挙げられる。ナノ構造充填剤としては、カーボンナノコイル、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン等が挙げられる。

【0035】

熱伝導性充填剤の配合量は、反応硬化型樹脂100重量部に対して、5～800重量部、好ましくは30～400重量部、さらに好ましくは50～250重量部である。この配合量が5重量部未満であると、熱伝導性反応硬化型樹脂成形体の熱伝導性が不十分となる。一方、800重量部を超えて配合すると、反応硬化型樹脂組成物の粘度が増大し、反応硬化型樹脂に熱伝導性充填剤を均一に分散させることが困難となる。従って、熱伝導性充填剤を磁場配向させることが困難となるとともに、得られる熱伝導性反応硬化型樹脂成形体に気泡が混入する等の不具合が生じる。

【0036】

ここで、反応硬化型樹脂に磁場を印加せず成形した反応硬化型樹脂成形体の熱伝導率（ λ_1 ）は、高くても0.5W/(m・K)程度である。これらの熱伝導性充填剤における少なくとも一方向の熱伝導率（ λ_2 ）は、反応硬化型樹脂の熱伝導率（ λ_1 ）よりも高いものであって、好ましくは20～2000W/(m・K)、さらに好ましくは200～2000W/(m・K)である。この熱伝導率（ λ_2 ）が20W/(m・K)未満であると、熱伝導性反応硬化型樹脂成形体の熱伝導性が不十分となるおそれがある。一方、2000W/(m・K)を超える熱伝導性充填剤は入手するのが困難である。

【0037】

熱伝導性充填剤の形状や粒径、凝集度合い、これらの分布等については特に限定されない。また、板状、鱗片状、球状の熱伝導性充填剤を配合する場合、その粒径は好ましくは0.01～200 μ m、より好ましくは0.5～150 μ m、さらに好ましくは1.0～100 μ mである。この粒径が0.01 μ m未満、又は200 μ mを超えると、エポキシ樹脂に対する熱伝導性充填剤の分散性が低下するとともに、少量配合するだけでも反応硬化型樹脂組成物の粘度が上昇し、磁場による配向が困難となるおそれがある。また、繊維状やウィスカー状の熱伝導性充填剤においては、その長さは好ましくは0.1～250 μ m、より好ましくは50～200 μ m、さらに好ましくは100～150 μ mである。この長さが0.1 μ mより短いと、反応硬化型樹脂組成物の粘度が上昇し、磁場による配向が困難となるおそれがある。一方、200 μ mより長いと、繊維やウィスカー同士が交絡し易く、磁場によって配向させることが困難となるおそれがある。

【0038】

これらの熱伝導性充填剤の中でも、熱伝導率（ λ_2 ）に優れることから、好ましくは炭素繊維、グラファイト、窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、炭化ケイ素及び酸化アルミニウムから選ばれる少なくとも一種、さらに好ましくは炭素繊維及びグラファイトから選ばれる少なくとも一種である。

【0039】

炭素繊維及びグラファイトにおける少なくとも一方の熱伝導率（ λ_2 ）は、好ましくは200～2000W/(m・K)、より好ましくは400～2000W/(m・K)、さらに好ましくは1000～2000W/(m・K)である。この熱伝導率（ λ_2 ）が200W/(m・K)未満であると、より高い熱伝導性が得られないおそれがある。一方、2000W/(m・K)を超える炭素繊維及びグラファイトは、入手するのが困難となるおそれがある。

【0040】

10

20

30

40

50

炭素繊維及びグラファイトは、繊維軸に垂直な方向、つまりc軸方向の熱伝導率（例えば、 $30\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ）と比較し、繊維軸方向、つまりc軸に直交する方向の熱伝導率（例えば、 $1000\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ）が非常に高い。さらに、例えばピッチ系炭素繊維の異方性磁化率（ χ_a ）は、 10^{-4} であって、これらの炭素繊維及びグラファイトの異方性磁化率（ χ_a ）は、他の熱伝導性充填剤に比べて高いため、磁場によって容易に配向させることができる。そして、これらの炭素繊維及びグラファイトを熱伝導方向に磁場配向させた場合、熱伝導率の高い繊維軸方向（c軸に直交する方向）を、磁力線と平行に配向させることができる。

【0041】

炭素繊維は、その種類や大きさ、形状については特に限定されないが、繊維軸方向の熱伝導率が高いことから、好ましくはピッチ系炭素繊維及びポリイミド繊維又はポリベンザゾール繊維を黒鉛化して得られる炭素繊維、さらに好ましくはピッチ系炭素繊維である。ピッチ系炭素繊維は、原料の熔融紡糸、不融化、炭化などの処理工程後に $2000 \sim 3000^\circ\text{C}$ 又は 3000°C を超える高温で熱処理することによって得られ、グラファイト構造が発達し、黒鉛化されているものである。

【0042】

これらの炭素繊維における繊維軸方向（c軸に直交する方向）の熱伝導率は、好ましくは $200 \sim 2000\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 、より好ましくは $400 \sim 2000\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 、さらに好ましくは $1000 \sim 2000\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ である。これらの炭素繊維の直径は $2\text{ }\mu\text{m} \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ 程度、短繊維の場合、その繊維長は $5\text{ }\mu\text{m} \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ 程度のものが用いられる。

【0043】

また、窒化ホウ素の中でも、鱗片状又は板状の六方晶窒化ホウ素が好ましい。この六方晶窒化ホウ素は、粒子の厚さ方向（c軸方向）における熱伝導率（ $3\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ）と比較し、粒子の面内方向（c軸に直交する方向）における熱伝導率（ $57\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ）が高く、異方性磁化率（ χ_a ）が 10^{-5} である。そして、この六方晶窒化ホウ素は熱伝導方向に磁場配向させた場合、熱伝導率の高い面内方向を磁力線と平行に配向させることができる。

【0044】

磁気異方性を有し、磁場配向する酸化アルミニウムとしては、板状 α アルミナ等の板状の酸化アルミニウムが挙げられる。球状 α アルミナ等の球状の酸化アルミニウムは磁気異方性を有しないため、磁場配向しない。よって、球状の酸化アルミニウムは本実施形態における酸化アルミニウムには含まれない。

【0045】

ナノ構造充填剤は、嵩高いため配合量の増加に伴って反応硬化型樹脂組成物の粘度が上昇し易い傾向がある。しかし、ナノ構造充填剤は他の熱伝導性充填剤と併用して少量配合すると、磁場配向によって熱伝導方向に優れた熱伝導性を有する熱伝導性反応硬化型樹脂成形体を得ることができる。

【0046】

得られる熱伝導性反応硬化型樹脂成形体を電気絶縁性が要求される用途に用いる場合、これらの熱伝導性充填剤の中でも、電気絶縁性を有する熱伝導性充填剤を配合することが好ましい。電気絶縁性を有する熱伝導性充填剤としては、上記の金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物等が挙げられる。

【0047】

反応硬化型樹脂組成物には、耐熱性、成形加工性等を改良するためにその他の高分子を少量配合することができる。その他の高分子としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアリレート、ポリエステルカーボネート、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル系エラストマー、ポリスチレン、アクリル系高分子、ポリサルホン、シリコン系高分子、ハロゲン系高分子、オレフィン系高分子等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0048】

反応硬化型樹脂組成物には、必要に応じてガラス繊維等の補強材、顔料、染料、蛍光増白剤、分散剤、安定剤、紫外線吸収剤、エネルギー消光剤、帯電防止剤、酸化防止剤、難燃剤、熱安定剤、滑剤、可塑剤、溶剤等を少量添加することも可能である。

【0049】

次に、熱伝導性反応硬化型樹脂成形体について詳述する。

熱伝導性反応硬化型樹脂成形体は、反応硬化型樹脂組成物における反応硬化型樹脂の分子鎖及び熱伝導性充填剤を熱伝導方向に配向させるとともに反応硬化型樹脂を硬化して得られるものである。この熱伝導性反応硬化型樹脂成形体は、熱伝導方向において高い熱伝導率を有するものである。

10

【0050】

熱伝導性反応硬化型樹脂成形体の熱伝導方向における熱伝導率は、好ましくは $2.2 \sim 100 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 、さらに好ましくは $3.0 \sim 50 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 、最も好ましくは $3.5 \sim 30 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ である。この熱伝導率が $2.2 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 未満であると、優れた熱伝導性を発揮することができないおそれがある。一方、 $100 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ を超える熱伝導性反応硬化型樹脂成形体は、熱伝導性充填剤の配合量の増大に伴って、成形が困難となるおそれがある。

【0051】

熱伝導性反応硬化型樹脂成形体を電気絶縁性が要求される用途に用いる場合、その体積抵抗率は、好ましくは $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{20} \Omega \cdot \text{cm}$ 、さらに好ましくは $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ 、最も好ましくは $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ である。この体積抵抗率が $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であると、十分な電気絶縁性が得られないおそれがある。一方、 $1 \times 10^{20} \Omega \cdot \text{cm}$ を超える熱伝導性反応硬化型樹脂成形体を得るのは、反応硬化型樹脂の物性を考慮すると困難である。

20

【0052】

反応硬化型樹脂組成物から熱伝導性反応硬化型樹脂成形体を得るには、まず成形装置によって反応硬化型樹脂組成物を成形するとともに、磁場によって反応硬化型樹脂の分子鎖及び熱伝導性充填剤を配向させる。次に、反応硬化型樹脂の分子鎖及び熱伝導性充填剤が配向した状態で反応硬化型樹脂を硬化させる。

【0053】

反応硬化型樹脂及び熱伝導性充填剤の磁場配向について詳述すると、まず反応硬化型樹脂組成物に含有される反応硬化型樹脂を熔融状態又は液晶状態に相転移させる。次に、反応硬化型樹脂が相転移された反応硬化前の反応硬化型樹脂組成物に磁場が印加されると、反応硬化型樹脂の分子鎖は、その磁化率の異方性により、磁力線と平行方向又は垂直方向に磁場配向される。また、反応硬化型樹脂組成物に磁場が印加されると、熱伝導性充填剤は磁力線に沿って磁場配向される。続いて、磁場を印加した状態で反応硬化型樹脂を熔融状態又は液晶状態から固体状態に相転移（硬化反応）させることにより、熱伝導性反応硬化型樹脂成形体を得ることができる。

30

【0054】

この熱伝導性反応硬化型樹脂成形体は、反応硬化型樹脂として液晶性反応硬化型樹脂を配合することにより、液晶性反応硬化型樹脂の液晶性（分子鎖の配向秩序性）を利用することができ、液晶性反応硬化型樹脂の分子鎖を高度に配向させることができる。

40

【0055】

磁場を発生するための磁場発生手段としては、永久磁石、電磁石、超電導磁石、コイルなどが挙げられる。これらの磁場発生手段の中でも、実用的な磁束密度を有する磁場を発生させることができることから超電導磁石が好ましい。

【0056】

反応硬化型樹脂組成物に印加する磁場の磁束密度は、好ましくは $1 \sim 20 \text{ T}$ 、さらに好ましくは $2 \sim 20 \text{ T}$ 、最も好ましくは $3 \sim 20 \text{ T}$ である。この磁束密度が 1 T 未満であると、反応硬化型樹脂の分子鎖及び熱伝導性充填剤を十分に配向させることができ

50

ないおそれがあり、高い熱伝導率を有する熱伝導性反応硬化型樹脂成形体を得られにくい。一方、磁束密度が20Tを超える磁場は、実用上得られにくい。この磁束密度の範囲が2～20Tであると、高い熱伝導率を有する熱伝導性反応硬化型樹脂成形体を得られるとともに、実用的となる。

【0057】

成形装置としては、トランスファー成形装置、プレス成形装置、注型成形装置、射出成形装置、押出成形装置等、反応硬化型樹脂を成形する装置を用いることができる。反応硬化型樹脂組成物は、シート状、フィルム状、ブロック状、粒状、繊維状等の様々な形状の熱伝導性反応硬化型樹脂成形体に成形することができる。

【0058】

反応硬化型樹脂組成物に含有する反応硬化型樹脂を硬化させる方法としては、反応硬化型樹脂が有する反応基を自己重合反応させる方法、上記の反応硬化型樹脂と上記の硬化剤を反応させる方法等が挙げられる。これらの反応形態としては、熱硬化反応、光硬化反応、放射線硬化反応、湿気硬化反応等が挙げられる。

【0059】

この熱伝導性反応硬化型樹脂成形体をシート状に成形する場合、その厚さは好ましくは0.02～10mm、さらに好ましくは0.1～7mm、最も好ましくは0.2～3mmである。この厚さが0.02mm未満であると、機械的強度が十分に得られないおそれがある。一方、10mmを超えると、電子機器等の適用物の軽量化を妨げるおそれがある。また、この厚さは厚さ方向の熱抵抗を小さくすることができるため、薄い方が好ましくは、0.02～3mmであると、厚さ方向の熱抵抗を小さくできるとともに、機械的強度が得られやすい。

【0060】

次いで、反応硬化型樹脂組成物から熱伝導性反応硬化型樹脂成形体を製造する方法について図1～図3に基づいて詳細に説明する。図1に示す熱伝導性反応硬化型樹脂成形体としてのシート状の熱伝導性シート11は、図示しないプリント配線基板、放熱シート等の放熱部材として電子機器等に適用することができるものである。

【0061】

まず、熱伝導性シート11の厚さ方向（図1におけるZ軸方向）に反応硬化型樹脂の分子鎖及び熱伝導性充填剤を配向させる場合について説明する。図2に示すように、金型12aの内部には、キャビティ13aがシート状に形成されている。また、金型12aの上下には磁場発生手段としての一对の永久磁石14aが配設され、永久磁石14aによって発生する磁場の磁力線M1は、キャビティ13aの厚さ方向に一致するようになっている。

【0062】

このキャビティ13aに反応硬化型樹脂組成物15を充填させる。ここで、金型12aには図示しない加熱装置が備えられ、キャビティ13aに充填された反応硬化型樹脂組成物15に含有される反応硬化型樹脂は熔融状態に維持される。また、反応硬化型樹脂組成物15に反応硬化型樹脂としての液晶性反応硬化型樹脂を含有させた場合には、液晶性反応硬化型樹脂は液晶状態に維持される。次に、永久磁石14aによってキャビティ13aに充填された反応硬化型樹脂組成物15に所定の磁束密度の磁場を印加する。なお、磁場はキャビティ13aに反応硬化型樹脂組成物15を充填する前に予め印加しておいてもよい。このとき、磁力線M1は、シート状の反応硬化型樹脂組成物15の厚さ方向に一致するため、反応硬化型樹脂の分子鎖及び熱伝導性充填剤はシート状の反応硬化型樹脂組成物15の厚さ方向に配向される。この配向状態で反応硬化型樹脂を硬化反応させ、金型12aから取り出すと、反応硬化型樹脂の分子鎖及び熱伝導性充填剤が厚さ方向に配向した熱伝導性シート11を得ることができる。この熱伝導性シート11は、厚さ方向を熱伝導方向とし、その方向において高い熱伝導率を有する。従って、厚さ方向に高い熱伝導性が要求される回路基板材料、半導体パッケージ用の放熱シート等に適用することができる。この熱伝導性シート11の厚さ方向の熱伝導率 λ_T は、前述の理由により、好ましくは2.2～100W/(m・K)、さらに好ましくは3.0～50W/(m・K)、最も好ましく

10

20

30

40

50

は $3.5 \sim 30 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ である。

【0063】

次に、熱伝導性シート11の面内方向（図1におけるX軸方向、Y軸方向等）に反応硬化型樹脂の分子鎖及び熱伝導性充填剤を配向させる場合について説明する。図3に示すように、金型12bに形成されるキャビティ13bの面内方向に磁力線M2が一致するように、一対の永久磁石14bを金型12bの両側方に対向させて配設する。次に、永久磁石14bによってキャビティ13bに充填された反応硬化型樹脂組成物15に磁場を印加する。このとき、磁力線M2はシート状の反応硬化型樹脂組成物15の面内方向に一致するため、反応硬化型樹脂の分子鎖及び熱伝導性充填剤は反応硬化型樹脂組成物15の面内方向に配向される。この配向状態で反応硬化型樹脂を硬化反応させ、金型12bから取り出すと、反応硬化型樹脂の分子鎖が面内方向に配向した熱伝導性シート11を得ることができる。この熱伝導性シート11は、面内方向を熱伝導方向とし、その方向において高い熱伝導率を有する。従って、面内方向に高い熱伝導性が要求される回路基板材料、半導体パッケージ用の放熱シート等に適用することができる。この熱伝導性シート11の面内方向の熱伝導率 λ_p は、前述の理由により、好ましくは $2.2 \sim 100 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 、さらに好ましくは $3.0 \sim 50 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 、最も好ましくは $3.5 \sim 50 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ である。

10

【0064】

本実施形態によって発揮される効果について、以下に記載する。

・ この実施形態の熱伝導性反応硬化型樹脂成形体においては、反応硬化型樹脂組成物を硬化して得られるものである。この反応硬化型樹脂組成物は、反応硬化型樹脂100重量部に対して、熱伝導性充填剤5～800重量部を配合したものである。また、熱伝導性充填剤は、反応硬化型樹脂の熱伝導率（ λ_1 ）よりも、高い熱伝導率（ λ_2 ）を少なくとも一方向に有している。また、この熱伝導性充填剤は磁気異方性を有するものである。そして、反応硬化型樹脂の分子鎖及び熱伝導性充填剤は、得られる熱伝導性反応硬化型樹脂成形体の熱伝導方向に磁場配向されている。このように構成した場合、反応硬化型樹脂の分子鎖の配向によって熱伝導方向の熱伝導率が向上されることに加え、高い熱伝導率を有する熱伝導性充填剤の配向によって熱伝導方向の熱伝導率はさらに向上される。従って、優れた熱伝導性を発揮することができる。

20

【0065】

・ この実施形態の熱伝導性反応硬化型樹脂成形体においては、熱伝導性充填剤は、炭素繊維、グラファイト、窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、炭化ケイ素及び酸化アルミニウムから選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。これらの熱伝導性充填剤は、熱伝導率（ λ_2 ）により優れることから、これらの配向によって、より優れた熱伝導性を発揮することができる。

30

【0066】

・ この実施形態の熱伝導性反応硬化型樹脂成形体においては、熱伝導性充填剤は、炭素繊維及びグラファイトから選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。また、炭素繊維及びグラファイトにおける少なくとも一方の熱伝導率が $200 \sim 2000 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ であることが好ましい。これらの熱伝導性充填剤は、熱伝導率（ λ_2 ）にさらに優れることから、これらの配向によって、さらに優れた熱伝導性を発揮することができる。

40

【0067】

・ この実施形態の熱伝導性反応硬化型樹脂成形体においては、シート状に成形され、その厚さ方向に反応硬化型樹脂の分子鎖及び熱伝導性充填剤が配向されている。このように構成した場合、回路基板材料、放熱シート等のシート状でその厚さ方向に高い熱伝導性が要求される用途に適用することができる。

【0068】

・ この実施形態の熱伝導性反応硬化型樹脂成形体においては、反応硬化型樹脂は、分子内にメソゲン基を有する液晶性反応硬化型樹脂であることが好ましい。このように構成した場合、液晶性反応硬化型樹脂の液晶性（分子鎖の配向秩序性）によって、液晶性反応硬

50

化型樹脂の分子鎖が高度に配向されるため、優れた熱伝導性を発揮させることができる。

【0069】

・ この実施形態の熱伝導性反応硬化型樹脂成形体においては、液晶性反応硬化型樹脂は、分子内にメソゲン基を有する液晶性エポキシ樹脂であることが好ましい。このように構成した場合、液晶性エポキシ樹脂の分子鎖が高度に配向されるため、優れた熱伝導性を発揮させることができる。また、電気絶縁性、機械的性質、耐熱性、耐薬品性、接着性、低密度、汎用性等の液晶性エポキシ樹脂の特徴を十分に発揮させることができる。

【0070】

・ この実施形態の熱伝導性反応硬化型樹脂成形体の製造方法においては、反応硬化型樹脂が反応硬化する前の反応硬化型樹脂組成物には磁場が印加され、反応硬化型樹脂の分子鎖及び熱伝導性充填剤が熱伝導方向に配向されている。その後、磁場を印加した状態で反応硬化型樹脂を硬化させることにより、熱伝導性反応硬化型樹脂成形体が製造されている。この製造方法の場合、磁場によって、反応硬化型樹脂の分子鎖及び熱伝導性充填剤が配向された状態を容易に維持することができるとともに、反応硬化型樹脂の硬化反応を利用して容易に硬化させることができる。従って、優れた熱伝導性を発揮することができる熱伝導性反応硬化型樹脂成形体を容易に得ることができる。

10

【0071】

・ この実施形態の熱伝導性反応硬化型樹脂成形体の製造方法においては、液晶性エポキシ樹脂を液晶状態に相転移させ、磁場を印加することによって液晶性エポキシ樹脂の分子鎖及び熱伝導性充填剤を熱伝導方向に配向させている。そして、配向された液晶性エポキシ樹脂を固体状態に相転移させている。この製造方法によると、液晶性エポキシ樹脂の液晶性（分子鎖の配向秩序性）及び磁場を利用して液晶性エポキシ樹脂を容易に配向させることができ、優れた熱伝導性を発揮することができる熱伝導性反応硬化型樹脂成形体を容易に得ることができる。

20

【0072】

・ この実施形態の熱伝導性反応硬化型樹脂成形体の製造方法においては、反応硬化型樹脂成形体組成物をシート状に成形した後、反応硬化型樹脂の分子鎖及び熱伝導性充填剤を熱伝導方向に配向させることが好ましい。この製造方法によると、シート状であって、熱伝導性が向上された熱伝導性反応硬化型樹脂成形体を容易に得ることができる。また、押出機等で連続的に製造することもでき、生産効率を向上させることもできる。

30

【0073】

なお、前記実施形態を次のように変更して構成することもできる。

・ 前記反応硬化型樹脂組成物には、熱伝導性充填剤以外のガラス繊維等の通常の充填剤を配合してもよい。

【0074】

・ 前記反応硬化型樹脂組成物には、液晶性を有しない反応硬化型樹脂のみを含有させてもよく、液晶性反応硬化型樹脂のみを含有させてもよい。また、反応硬化型樹脂組成物には反応硬化型樹脂と液晶性反応硬化型樹脂の両方を含有させてもよい。

【0075】

・ 前記液晶性反応硬化型樹脂は、熱液晶性反応硬化型樹脂（サーモトロピック液晶性反応硬化型樹脂）でもよく、ライオトロピック液晶性反応硬化型樹脂でもよい。熱液晶性反応硬化型樹脂は、加熱溶融すると、ある温度範囲において光学的異方性溶融相を示す液晶状態となる反応硬化型樹脂である。一方、ライオトロピック液晶性反応硬化型樹脂は、溶媒に溶解すると、ある濃度範囲において光学的異方性を示す液晶状態となる反応硬化型樹脂である。これらの液晶性反応硬化型樹脂の中でも、液晶状態を容易に発現させることができるとともに、成形加工が容易であることから、熱液晶性反応硬化型樹脂が好ましい。

40

【0076】

・ 前記反応硬化型樹脂組成物には、メソゲン基を有し、液晶性を示す硬化剤を配合してもよい。

・ 前記永久磁石14a、14bは、金型12a、12bを挟むように一対配設されてい

50

るが、一方の永久磁石 14 a、14 b を省略してもよい。

【0077】

・ 前記永久磁石 14 a、14 b は、S 極と N 極とが互いに対向するように一対配設されているが、S 極同士又は N 極同士が対向するように配設してもよい。・ 前記磁力線 M1、M2 は、直線状であるが、曲線状等でもよい。また、前記永久磁石 14 a、14 b は磁力線 M1、M2 が一方向に延びるように配設されているが、磁力線 M1、M2 が二方向以上に延びるように永久磁石 14 a、14 b を配設してもよい。さらに、磁力線 M1、M2 又は金型 12 a、12 b を回転させてもよい。

【0078】

【実施例】

次に、実施例及び比較例を挙げて前記実施形態をさらに具体的に説明する。

（実施例 1）

反応硬化型樹脂として液晶性エポキシ樹脂であるテレフタリリデンービス（4-アミノ-3-メチルフェノール）ジグリシジルエーテル（以下、エポキシ樹脂 A という。）、硬化剤として 4,4'-ジアニノー 1,2-ジフェニルエタン（以下、硬化剤 A という。）、熱伝導性充填剤として黒鉛化された炭素繊維（株式会社ペトカマテリアルズ製、繊維軸方向の熱伝導率 100 W/(m・K)、繊維径方向の熱伝導率 50 W/(m・K)、以下、熱伝導性充填剤 A という。）及び磁気異方性を有しない酸化アルミニウム球状粉末（昭和電工株式会社製、以下、単に酸化アルミニウムという。）を表 1 に示す配合量で配合し、混合することにより反応硬化型樹脂組成物を調製した。この反応硬化型樹脂組成物を温度 170℃ に加熱した金型におけるシート状のキャビティに入れて熔融させた。その後、磁束密度 10 テスラの磁場中にて、170℃、10 分間で液晶性エポキシ樹脂を硬化させ、熱伝導性反応硬化型樹脂成形体としての厚さ 2 mm の熱伝導性シートを作製した。なお、磁力線の方向はシート状の反応硬化型樹脂組成物における厚さ方向とした。

（実施例 2～4）

エポキシ樹脂 A、硬化剤 A、熱伝導性充填剤 A 及び酸化アルミニウムを表 1 に示す配合量で配合し、混合することにより反応硬化型樹脂組成物を調製した。なお、実施例 4 では、熱伝導性充填剤 A に加えて、熱伝導性充填剤として六方晶窒化ホウ素粉末（電気化学工業株式会社製、以下、熱伝導性充填剤 B という。）を表 1 に示す配合量で配合した。表 1 に示すように実施例 2 の磁束密度を 5 テスラに変更した以外は、実施例 1 と同様に熱伝導性シートを作製した。

（実施例 5）

反応硬化型樹脂として液晶性エポキシ樹脂である 1,5-ビス-[4-[2-アザ-2-(メチル-4-ヒドロキシフェニル)-ビニル]フェノキシ]ペンタンジグリシジルエーテル（以下、エポキシ樹脂 B という。）、硬化剤 A、熱伝導性充填剤 A 及び酸化アルミを表 1 に示す配合量で配合し、混合することにより反応硬化型樹脂組成物を調製した。この反応硬化型樹脂組成物を温度 150℃ に加熱した金型におけるシート状のキャビティに入れて熔融させた。その後、磁束密度 10 テスラの磁場中にて、105℃、60 分間で硬化させ、熱伝導性反応硬化型樹脂成形体としての厚さ 2 mm の熱伝導性シートを作製した。なお、磁力線の方向はシート状の反応硬化型樹脂組成物における厚さ方向とした。

（実施例 6）

エポキシ樹脂 B、硬化剤 A、熱伝導性充填剤 A 及び熱伝導性充填剤 B を表 1 に示す配合量で配合し、混合することにより反応硬化型樹脂組成物を調製した。この反応硬化型樹脂組成物を温度 150℃ に加熱した金型におけるシート状のキャビティに入れて熔融させた。その後、磁束密度 10 テスラの磁場中にて、105℃、60 分間で硬化させ、熱伝導性反応硬化型樹脂成形体としての厚さ 2 mm の熱伝導性シートを作製した。なお、磁力線の方向はシート状の反応硬化型樹脂組成物における厚さ方向とした。

（比較例 1）

エポキシ樹脂 A 及び硬化剤 A を表 2 に示す配合量で配合し、混合することにより反応硬化型樹脂組成物を調製した。この反応硬化型樹脂組成物から実施例 1 と同様に厚さ 2 mm の

10

20

30

40

50

熱伝導性シートを得た。

(比較例 2)

エポキシ樹脂 A、硬化剤 A 及び酸化アルミニウムを表 2 に示す配合量で配合し、混合することにより反応硬化型樹脂組成物を調製した。この反応硬化型樹脂組成物から実施例 1 と同様に厚さ 2 mm の熱伝導性シートを得た。

(比較例 3)

エポキシ樹脂 A、硬化剤 A、熱伝導性充填剤 A 及び酸化アルミニウムを表 2 に示す配合量で配合し、混合することにより反応硬化型樹脂組成物を調製した。この反応硬化型樹脂組成物を温度 170℃ に加熱した金型におけるシート状のキャビティに入れて溶融させた後、磁場を印加せずに 170℃、10 分間で硬化させ、厚さ 2 mm の熱伝導性シートを作製した。

10

(比較例 4～6)

エポキシ樹脂 B 及び硬化剤 A に、熱伝導性充填剤 A 及び酸化アルミニウム又は熱伝導性充填剤 A 及び熱伝導性充填剤 B を表 2 に示す配合量で配合し、混合することにより反応硬化型樹脂組成物を調製した。この反応硬化型樹脂組成物を温度 150℃ に加熱した金型におけるシート状のキャビティに入れて溶融させた後、磁場を印可せずに 105℃、60 分間で硬化させ、厚さ 2 mm の熱伝導性シートを作製した。

(熱伝導率の測定及び配向の確認)

実施例 1～6 及び比較例 1～6 について、厚さ方向の熱伝導率 λ_T をレーザーフラッシュ法によって測定した熱拡散率に密度と比熱を乗じて求めた。液晶性エポキシ樹脂の分子鎖の配向については、X 線回折装置 (株式会社マック・サイエンス製) によって測定した X 線回折線図によって解析した。X 線回折線図から、反応硬化型樹脂の分子鎖について、厚さ方向への配向の有無を確認した。また、走査型電子顕微鏡による観察から、厚さ方向に対する熱伝導性充填剤の配向について、その有無を確認した。実施例 1～6 の結果を表 1、比較例 1～6 の結果を表 2 に示す。

20

【0079】

【表 1】

		実施例					
		1	2	3	4	5	6
配合 (重量部)	エポキシ樹脂 A	100	100	100	100	0	0
	エポキシ樹脂 B	0	0	0	0	100	100
	硬化剤 A	23	23	23	23	17	17
	熱伝導性充填剤 A	50	100	100	0	100	50
	熱伝導性充填剤 B	0	0	0	50	0	0
	酸化アルミニウム	40	40	40	40	40	0
磁束密度 (テスラ)		10	5	10	10	10	10
熱伝導率 [W/(m·K)]		2.65	4.38	5.76	2.55	4.12	2.51
配向の有無	エポキシ樹脂	有	有	有	有	有	有
	熱伝導性充填剤 A	有	有	有	—	有	有
	熱伝導性充填剤 B	—	—	—	有	—	有

30

40

【0080】

50

【表 2】

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
配合(重量部)	エポキシ樹脂 A	100	100	100	0	0	0
	エポキシ樹脂 B	0	0	0	100	100	100
	硬化剤 A	23	23	23	17	17	17
	熱伝導性充填剤 A	0	0	100	0	0	50
	熱伝導性充填剤 B	0	0	0	50	100	50
	酸化アルミニウム	0	40	40	40	40	0
磁束密度 (テスラ)		10	10	0	0	0	0
熱伝導率 [W/(m・K)]		0.89	0.97	2.35	1.63	2.12	1.38
配向の有無	エポキシ樹脂	有	有	無	無	無	無
	熱伝導性充填剤 A	—	—	無	—	—	無
	熱伝導性充填剤 B	—	—	—	無	無	無

表 1 の結果から明らかなように、実施例 1 ～ 6 では、液晶性エポキシ樹脂の分子鎖及び熱伝導性充填剤のいずれも熱伝導方向に配向されていることが確認された。これに伴って、熱伝導率がいずれも $2.5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以上の値を示し、優れた熱伝導性を有していることがわかる。また、実施例 2 と実施例 3 とを比較すると、同一の配合でも磁束密度を高くした方が、配向性が高まり、より優れた熱伝導性が付与されることがわかる。

【0081】

これに対して、表 2 の結果から明らかなように、比較例 1 では磁場の印加によって液晶性エポキシ樹脂の分子鎖は配向されているが、熱伝導性充填剤が配合されていないため、熱伝導率が低く、十分な熱伝導性が得られないことがわかる。比較例 2 では、液晶性エポキシ樹脂の分子鎖の配向は確認されたが、磁気異方性を有しない熱伝導性充填剤である酸化アルミニウムが配合されているため、酸化アルミニウムの配向は確認されていない。従って、熱伝導率が低く、十分な熱伝導性が得られないことがわかる。比較例 3 ～ 6 では、磁気異方性を有する熱伝導性充填剤が配合されているが、磁場が印加されていないため、液晶性エポキシ樹脂の分子鎖及び熱伝導性充填剤の配向は確認されず、十分な熱伝導性が得られないことがわかる。

【0082】

次に、上記実施形態から把握できる技術的思想について以下に記載する。

(1) 前記熱伝導方向の熱伝導率が $2.2 \sim 100 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ である請求項 1 から請求項 6 のいずれか一項に記載の熱伝導性反応硬化型樹脂成形体。このように構成した場合、一層優れた熱伝導性を発揮することができる。

【0083】

(2) 前記熱伝導性充填剤は、電気絶縁性を有するものである請求項 1 から請求項 6 及び上記 (1) のいずれか一項に記載の熱伝導性反応硬化型樹脂成形体。このように構成した場合、電気絶縁性が要求される用途に適用することができる。

【0084】

(3) 請求項 1 から請求項 4 のいずれか一項に記載の熱伝導性反応硬化型樹脂成形体の製造方法において、前記反応硬化型樹脂として分子内にメソゲン基を有する液晶性エポキ

シ樹脂を用い、前記反応硬化型樹脂組成物の加熱、又は前記反応硬化型樹脂組成物に対する溶媒の配合により、前記液晶性エポキシ樹脂を液晶状態に相転移させ、磁場を印加することによって前記液晶性エポキシ樹脂を熱伝導方向に配向させた後、反応硬化型樹脂組成物の冷却又は溶媒の除去によって、前記液晶性エポキシ樹脂を固体状態に相転移させたことを特徴とする熱伝導性反応硬化型樹脂成形体の製造方法。

【0085】

(4) 前記熱伝導性反応硬化型樹脂成形体に反応硬化型樹脂と反応して反応硬化型樹脂を硬化させる硬化剤を含有させ、該硬化剤を含有する反応硬化型樹脂組成物を加熱することによって、反応硬化型樹脂を硬化反応させるとともに反応硬化型樹脂の硬化反応中に磁場発生手段によって磁場を印加させることを特徴とする請求項7から請求項9及び上記(3)のいずれか一項に記載の熱伝導性反応硬化型樹脂成形体の製造方法。この製造方法の場合、反応硬化型樹脂の熱硬化性を利用し、熱伝導性が向上された熱伝導性反応硬化型樹脂成形体をさらに容易に得ることができる。

【0086】

【発明の効果】

この発明は、以上のように構成されているため、次のような効果を奏する。

請求項1から請求項6に記載の発明の熱伝導性反応硬化型樹脂成形体によれば、優れた熱伝導性を発揮することができる。

【0087】

請求項7から請求項9に記載の発明の熱伝導性反応硬化型樹脂成形体の製造方法によれば、優れた熱伝導性を発揮することができる熱伝導性反応硬化型樹脂成形体を容易に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施の形態における熱伝導性シートを示す斜視図。

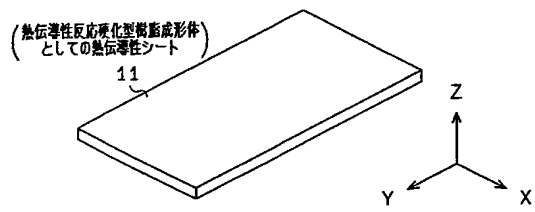
【図2】厚さ方向を熱伝導方向とする熱伝導性シートの製造方法を示す概念図。

【図3】面内方向を熱伝導方向とする熱伝導性シートの製造方法を示す概念図。

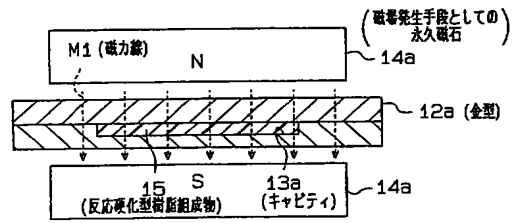
【符号の説明】

1 1 …熱伝導性反応硬化型樹脂成形体としての熱伝導性シート、1 2 a、1 2 b …金型、1 3 a、1 3 b …キャビティ、1 4 a、1 4 b …磁場発生手段としての永久磁石、M 1、M 2 …磁力線、1 5 …反応硬化型樹脂組成物。

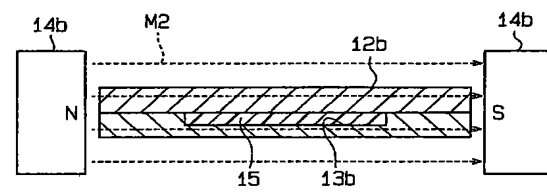
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L 63/00	C 0 8 L 63/00	C
C 0 8 L 101/00	C 0 8 L 101/00	
// B 2 9 K 63:00	B 2 9 K 63:00	
B 2 9 K 105:16	B 2 9 K 105:16	

(72) 発明者 下山 直之

東京都北区田端5丁目10番5号 ポリマテック 株式会社R&Dセンター内

(72) 発明者 青木 恒

東京都北区田端5丁目10番5号 ポリマテック 株式会社R&Dセンター内

(72) 発明者 木村 亨

東京都北区田端5丁目10番5号 ポリマテック 株式会社R&Dセンター内

(72) 発明者 越智 光一

大阪府吹田市山手町3丁目3番35号 関西大学 内

Fターム(参考) 4F071 AA03 AA42 AB03 AB18 AB22 AB26 AB27 AD01 AE13 AE17
 AE22 AF12 AF44 AG13 BC01
 4F204 AA39 AB11 AB16 AB18 AB25 AE10 AH33 EA03 EB01 EF01
 EW02 EW34
 4J002 BD121 BG001 CC031 CC131 CC161 CC181 CD041 CD051 CD061 CD071
 CD201 CF011 CF211 CF281 CK021 CM041 CP031 DA016 DA026 DE076
 DE106 DE146 DF016 DJ006 DJ016 DK006 FA016 FA046 FA066 FA086
 FD016 FD140 FD206